

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/022051

International filing date: 01 December 2005 (01.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-348464  
Filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 January 2006 (12.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 4 8 4 6 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 3 4 8 4 6 4  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): タテホ化学工業株式会社

2 0 0 5 年 1 2 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	KP-11221
【提出日】	平成16年12月 1日
【あて先】	特許庁長官殿
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県赤穂市加里屋字加藤 9 7 4 番地 内      タテホ化学工業株式会社
【氏名】	清川 敏夫
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県赤穂市加里屋字加藤 9 7 4 番地 内      タテホ化学工業株式会社
【氏名】	山元 香織
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県赤穂市加里屋字加藤 9 7 4 番地 内      タテホ化学工業株式会社
【氏名】	國重 正明
【特許出願人】	
【識別番号】	000108764
【氏名又は名称】	タテホ化学工業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100078662
【弁理士】	
【氏名又は名称】	津国 肇
【電話番号】	03(3502)7212
【選任した代理人】	
【識別番号】	100075225
【弁理士】	
【氏名又は名称】	篠田 文雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100113653
【弁理士】	
【氏名又は名称】	束田 幸四郎
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	023836
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0002095

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

表面に複酸化物よりなる被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末の、前記表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有し、かつ、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の 0.1～10 質量%であることを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末。

【請求項 2】

前記リン酸マグネシウム系化合物が、 $Mg_xP_yO_z$  ( $x=1\sim3$ 、 $y=2$ 、 $z=6\sim8$ ) で示される、請求項 1 記載のリン含有被覆酸化マグネシウム粉末。

【請求項 3】

前記複酸化物が、アルミニウム、鉄、ケイ素及びチタンからなる群から選択される 1 以上の元素とマグネシウムとを含む、請求項 1 又は 2 記載のリン含有被覆酸化マグネシウム粉末。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のリン含有被覆酸化マグネシウム粉末を樹脂に含有させてなる樹脂組成物。

【請求項 5】

前記樹脂が熱硬化性樹脂である、請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、又はシリコン樹脂である、請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、フッ素樹脂又は液晶ポリマーである、請求項 7 記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 4～8 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を用いた放熱部材。

【請求項 10】

表面に複酸化物の被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末を、リン化合物で処理したのち、300℃以上で焼成することにより、前記被覆酸化マグネシウム粉末表面の少なくとも一部にリン酸マグネシウム系化合物を形成することを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法。

【請求項 11】

前記リン化合物が、リン酸、リン酸塩及び酸性リン酸エステルからなる群から選択される 1 種以上の化合物である、請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 12】

前記酸性リン酸エステルが、イソプロピルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、及びステアリルアシッドホスフェートからなる群から選択される 1 種以上のエステルである、請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 13】

前記リン化合物を、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量がリンに換算して全体の 0.1～10 質量%となるように添加した、請求項 10～12 のいずれか 1 項記載の製造方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 リン含有被覆酸化マグネシウム粉末、その製造方法及びその粉末を含む樹脂組成物

## 【技術分野】

### 【0001】

本発明は、耐水性に優れたリン含有被覆酸化マグネシウム粉末に関し、特に放熱部材として、樹脂等に充填して使用する際に極めて高い耐水性を有するリン含有被覆酸化マグネシウム粉末、その製造方法及びその粉末を含む樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

### 【0002】

電子デバイスは、積層体、プリント配線板、多層配線板等の電子部品により構成されている。電子部品には、通常、樹脂組成物がプリプレグ、スペーサ、封止剤、接着性シート等に用いられており、樹脂組成物には、様々な性能又は特性が要求されている。例えば、最近の傾向として、電子デバイスにおける大容量パワー素子搭載、高密度な実装が見られ、それに伴い樹脂組成物及びその適用品に対し、従来よりも更に優れた放熱性、耐水性が要求されている。

### 【0003】

一方で、電気、電子、自動車、OA機器などの産業用途に使用される高性能プラスチックは、エンジニアリングプラスチック（エンブラ）と称され、通常、耐熱性が100℃以上で、優れた機械的特性を有するものである。

### 【0004】

従来は、光学部品、電気、電子部品、自動車部品の用途においては、アルミダイキャスト、亜鉛ダイキャストに代表される金属が使われてきた。しかし、所定形状への加工コストが高いため、最近では上記のエンブラを中心に熱可塑性樹脂への移行が進んでいる。これらの材料には金属並みの高い剛性、寸法安定性が要求されるが、樹脂に繊維状、板状、粒状などの無機充填材を高い割合で充填することにより、かかる性能を向上させた成型材料が使用されている。そのため、前述の要求特性に加えて、特に材料の放熱特性の向上が求められている。

### 【0005】

例えば、半導体封止用の樹脂組成物に用いるフィラーは、従来、二酸化ケイ素（以下、シリカという）、酸化アルミニウム（以下、アルミナという）が用いられてきた。しかし、シリカの熱伝導性は低く、高集積化、高電力化、高速化等による発熱量の増大に対応する放熱が充分ではないため、半導体の安定動作等に問題が生じていた。一方、シリカより熱伝導性が高いアルミナを使用すると、放熱性は改善されるが、アルミナは硬度が高いため、混練機や成型機及び金型の摩耗が激しくなるという問題点があった。

### 【0006】

そこで、シリカに比べて熱伝導率が1桁高く、アルミナと同等の熱伝導率を有する酸化マグネシウム（MgO）が半導体封止用樹脂フィラーの材料として検討されている。しかし、MgO粉末は、シリカ粉末に比べ、吸湿性が大きい。そのため、半導体の封止用樹脂フィラーとしてMgO粉末を用いた場合、吸湿した水とMgOが水和して、フィラーの体積膨張によるクラックの発生、熱伝導性の低下等の問題が発生していた。こうして、半導体封止用樹脂フィラーとして用いるMgO粉末に耐水性を付与することが、半導体の長期的な安定動作を保証する上で大きな課題となっていた。

### 【0007】

この課題を解決するために、例えば、MgO粉末を、 $C_4 \sim C_{30}$ のアルキル基又は $C_4 \sim C_{30}$ のアルケニル基を有する酸性リン酸エステル、例えば、 $C_{17}$ のステアリルアシッドホスフェートで表面処理し、これらの化合物そのものからなる被膜を形成することにより得られる高耐酸性及び高耐水性MgO粉末が提案されている（特許文献1）。

### 【0008】

しかしながら、上記のような酸性リン酸エステルによる表面処理では、耐水性の向上は

、例えば、C<sub>17</sub>のステアリル基による撥水性の付与による向上効果に過ぎず、MgO粉末自体の耐水性はある程度改善されるものの、未だ十分とはいえない。

#### 【0009】

MgO粉末の耐水性を改善させる別の方法として、アルミニウム（Al）塩又はケイ素（Si）化合物とMgO粉末を混合し、固体分をろ別し、乾燥させて、焼成することにより、該MgO粉末の表面を、Al又はSiとMgとの複酸化物を含む被覆層で被覆することを特徴とする被覆MgO粉末の製造方法が提案されている（特許文献2，3参照）。

#### 【0010】

これらの方法は、単なる表面処理ではなく、AlもしくはSiをMgO粉末表面で反応させて得られる複酸化物により被覆しているため、得られた被覆MgO粉末の耐水性はかなり改善される。

#### 【0011】

ところが、表面を複酸化物で完全に被覆することは困難であるため、MgO粉末表面には複酸化物による被覆が完全ではない領域が残留し、その部分から水和反応が進行するため、近年要求される耐水性水準を満足するには至らない。

#### 【0012】

【特許文献1】特開2001-115057号公報

【特許文献2】特開2003-34522号公報

【特許文献3】特開2003-34523号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

本発明の目的は、上記の課題を解消し、耐水性に優れた被覆MgO粉末及びその製造方法を提供することであり、さらに、この被覆MgO粉末を含む耐水性に優れた樹脂組成物を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、種々検討を重ねる中で、MgO粉末表面の複酸化物による被覆の不完全領域を補完して耐水性を向上するために、複酸化物よりなる被覆層上に、さらに、リン酸マグネシウム系化合物による被覆層を形成することを着想した。

#### 【0015】

すなわち、本発明によれば、表面に複酸化物よりなる被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末の、前記表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有し、かつ、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の0.1～10質量%であることを特徴とするリン含有被覆酸化マグネシウム粉末が提供される。

#### 【0016】

また、本発明によれば、表面に複酸化物の被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末を、リン化合物で処理したのち、300℃以上で焼成することにより、前記被覆酸化マグネシウム粉末表面の少なくとも一部にリン酸マグネシウム系化合物を形成することを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法も提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

本発明のリン含有被覆MgO粉末は、複酸化物による被覆層を有する被覆MgO粉末表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物による被覆層を有する。

#### 【0018】

本発明のリン含有被覆MgO粉末の出発原料となる被覆MgO粉末はその表面が複酸化物で被覆されている。このMgO粉末の表面を被覆する複酸化物は、具体的には、アルミニウム、鉄、ケイ素及びチタンからなる群から選択される1以上の元素とマグネシウムとを含むものであることが好ましい。この複酸化物により表面を被覆することにより、Mg

○粉末の耐水性が大幅に向上する。

#### 【0019】

複酸化物として、具体的には、フォルステライト ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )、スピネル ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ )、マグネシウムフェライト ( $\text{Fe}_2\text{MgO}_4$ )、チタン酸マグネシウム ( $\text{MgTiO}_3$ ) などをおこなうことができる。特に、フォルステライトは好ましいものである。

#### 【0020】

本発明で用いる複酸化物の含有量、すなわち、1個の粒子に対する表面の複酸化物の割合は、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。複酸化物の含有量が上記の範囲にあると、MgO粉末の表面が複酸化物により被覆されて耐水性が大幅に向上し、さらには、充填後の樹脂組成物の熱伝導率も高く、熱伝導性フィラーとして、例えば、放熱部材に適用した際、十分な効果を発揮することができる。

#### 【0021】

この被覆MgO粉末の平均粒径は、 $5 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6} \text{m}$ が好ましく、 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6} \text{m}$ がより好ましい。またBET比表面積は、 $5.0 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ 以下が好ましく、 $1.0 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ 以下がより好ましい。

#### 【0022】

本発明のリン含有被覆MgO粉末は、上記の複酸化物被覆MgO粉末表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有することを特徴とする。

#### 【0023】

このリン酸マグネシウム系化合物は、後述するように、MgO粉末表面で表面処理剤としてのリン化合物とMgとが反応して生成されるものであり、具体的には、例えば、 $\text{Mg}_x\text{P}_y\text{O}_z$  ( $x=1 \sim 3$ 、 $y=2$ 、 $z=6 \sim 8$ ) で示されるものが好適である。

#### 【0024】

その場合、被覆MgO粉末表面に形成されたフォルステライトなどの複酸化物被覆層上に形成されるリン酸マグネシウム系化合物は、Mgの他に、例えば、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe) 又はチタン (Ti) などを1種もしくは2種以上含んでいる可能性もある。

#### 【0025】

上記のリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層により、本発明のリン含有被覆MgO粉末は、従来の被覆MgO粉末に比べて、より高い耐水性を持たせることができる。このように十分な耐水性を発現させるためには、リン含有被覆MgO粉末全体に占める割合は、リンに換算して、0.1～10質量%、好ましくは、0.2～5質量%、さらに好ましくは、0.2～3質量%である。

#### 【0026】

また、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層は、複酸化物被覆MgO粉末表面の少なくとも一部、つまり具体的には、複酸化物の被覆層が形成されていないか、あるいは、複酸化物の被覆層が比較的疎である領域に形成されていることが必要であるが、実際には、複酸化物被覆MgO粉末の全表面を覆って形成されていることが好ましい。

#### 【0027】

本発明の樹脂組成物は、上記のリン含有被覆MgO粉末を樹脂に含有させたものである。使用される樹脂は、特に限定されず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリスルフォン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂等があげられる。これらのうち、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂が好ましい。また、これらの樹脂には、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤等を配合することができる。

#### 【0028】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系樹脂、複素環式エポキシ樹脂等があげられる。

#### 【0029】

フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等があげられる。

#### 【0030】

シリコーン樹脂としては、ミラブル型シリコーンゴム、縮合型液状シリコーンゴム、付加型液状シリコーンゴム、UV硬化型シリコーンゴム等があげられ、付加型液状シリコーンゴムが好ましい。また、1液型及び2液型のシリコーンゴムのいずれでもよいが、2液型のシリコーンゴムが好ましい。

#### 【0031】

これらの樹脂組成物には、上記の被覆MgO粉末の他に、充填材を配合することができる。充填材としては、特に限定されるものではなく、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ等があげられる。また必要に応じて離型剤、難燃剤、着色剤、低応力付与剤等を適宜配合することができる。

#### 【0032】

本発明の樹脂組成物は、電気・電子、自動車用途をはじめ広範囲な分野で使用することができる。電気・電子分野においては、パソコン、携帯電話用コネクタ、光ピックアップ、パワーモジュール向け部品等に使用することができ、また、パワーモジュールなどのような電気・電子分野で開発された技術は、自動車用途においても使用することができる。

#### 【0033】

具体的には、樹脂組成物を用いた放熱部材として例えば放熱シート、放熱スペーサもしくは放熱グリース等があげられる。放熱シートは、発熱性電子部品、電子デバイスから発生した熱を除去するための電気絶縁性の熱伝導性シートであり、シリコーンゴムに熱伝導性フィラーを充填して製造され、主として放熱フィン又は金属板に取り付けて用いられる。放熱グリースは、シリコーンゴムの代わりにシリコーンオイルを用いた以外は放熱シートと同じである。放熱スペーサは、発熱性電子部品、電子デバイスから発生した熱を電子機器のケース等に直接伝熱するための、発熱性電子部品、電子デバイスとケースの間のスペースを埋める厚みを有したシリコーン固化物である。

#### 【0034】

次いで、本発明のリン含有被覆MgO粉末の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、まず、表面に複酸化物の被覆層を有する被覆MgO粉末を製造することにより実施される。MgO粉末の表面に複酸化物を形成する化合物を存在させた状態で、高温で熔融することにより、被覆MgO粉末を球状化し、表面に複酸化物の被覆層を有する被覆MgO粉末を製造する。MgO粉末表面に複酸化物を形成する化合物を存在させるには、例えば、それらの化合物をMgO粉末に湿式添加したのち、攪拌混合する方法がある。また、MgO粉末の表面に、複酸化物を形成する化合物を存在させた状態で、被覆材の融点以下の温度で焼成することにより、被覆MgO粉末を製造することも可能である。

#### 【0035】

複酸化物を形成するために使用される化合物は、アルミニウム化合物、鉄化合物、ケイ素化合物及びチタン化合物からなる群から選択される1以上の化合物であることが好ましい。化合物の形態は限定されないが、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物が用いられる。この化合物の具体例としては、ヒュームドシリカ、硝酸アルミニウム、硝酸鉄などをあげることができる。

#### 【0036】

MgO粉末に対するこれらの化合物の配合量は、最終的に得られる被覆MgO粉末の複酸化物の含有量がMgOに対して、5～50質量%となるように決定することが好ましく、10～20質量%がより好ましい。



#### 【0037】

MgO粉末の純度は、特に限定されず、用途に応じて決定することが好ましい。例えば、電子部品の絶縁特性を満足するためには、純度90質量%以上であることが好ましく、純度95質量%以上であることがより好ましい。なお、本発明の特性を有するMgO粉末は、公知の方法、例えば、電融法、焼結法等を用いて製造することができる。

#### 【0038】

次に、このようにして得られた複酸化物被覆MgO粉末に対して、リン化合物による表面処理を行い、その表面にさらにリン酸マグネシウム系化合物による被覆層を形成する。

#### 【0039】

この表面処理に使用するリン化合物としては、リン酸、リン酸塩、酸性リン酸エステルなどをあげることができ、これらは単独で使用しても、また、2種以上を同時に使用してもよい。リン酸塩としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウムなどがあげられる。また、酸性リン酸エステルとしては、例えば、イソプロピルアシッドホスフェート（PAP）、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェートなどがあげられる。中でも、PAPは後述する表面処理工程における熱処理の際に、MgOと反応してリン酸マグネシウム系化合物よりなる耐水性に優れた被覆層を容易に形成するという点、並びに、炭素数が少ないため焼成時に有機分の残留が少ないという点で好ましい。

#### 【0040】

上記の表面処理工程におけるリン化合物の添加量は、被覆MgO粉末の表面に生成するリン酸マグネシウム系化合物被覆層の耐水性を向上させるという観点から、被覆MgO粉末に対するリン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の0.1～10質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは、0.2～5質量%、さらに好ましくは、0.2～3質量%である。

#### 【0041】

本発明の製造方法におけるリン化合物による表面処理は、被覆MgO粉末に所定量のリン化合物を添加し、例えば、5～60分間攪拌後、300℃以上の温度で、0.5～5時間焼成することにより実施される。焼成温度が低いと、例えばリン化合物としてPAPを使用した場合に有機分が残留し、リン酸マグネシウム系化合物による被覆層が生成しにくくなる。また、焼成温度が高いと、得られた被覆層の耐水性が低下する。好ましい焼成温度は、300～900℃であり、さらに好ましい焼成温度は、500～700℃である。

#### 【0042】

この表面処理における焼成工程により、被覆MgO粉末の表面に付着したリン化合物が、MgO粉末表面の、特に複酸化物被覆層が形成されていないか、もしくは、複酸化物被覆層が非常に疎である領域のMgOと反応して、耐水性に優れたリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層となる。

#### 【0043】

このリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層は、被覆MgO粉末の複酸化物よりなる被覆層の耐水性と相乗的に作用して、複酸化物被覆層単独で形成されたものに比べて、MgO粉末の耐水性を向上させることができる。また、さらに、このリン含有被覆MgO粉末を充填した樹脂組成物の耐水性も飛躍的に向上することができるため、各種放熱部材を形成する上で非常に有用である。

#### 【実施例】

#### 【0044】

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0045】

##### 1. リン含有被覆MgO粉末

#### 合成例 1

結晶子径が $58.3 \times 10^{-9} \text{ m}$ の単結晶の集合体であるMgO粉末（タテホ化学工業株式会社製KMAO-H）を、衝撃式粉砕機を用いて、粒径 $100 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下に粉砕した。ヒュームドシリカ（純度99.9質量%以上、比表面積 $200 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を、MgOに対して混合比が10質量%になるように湿式添加し、400～500rpmで10分間攪拌混合した。攪拌混合後、ろ過、脱水して得られたケーキを、乾燥機を用いて、130℃で一晩乾燥した。乾燥したケーキをサンプルミルで解砕して、原料のMgO粉末と同程度の粒径に調整し、シリカを表面に存在させたMgO粉末を得た。この粉末を、LPGと酸素との燃焼により形成された高温火炎中に供給し、熔融・球状化処理を行い、フォスファイト（ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ）で被覆された球状被覆MgO粉末を得た。

【0046】

#### 合成例 2

合成例1において、熔融・球状化処理に代えて、空气中、1400℃で1時間焼成したのち、再度サンプルミルにて解砕して原料のMgO粉末と同程度の粒径に調整し、フォスファイト（ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ）で被覆した被覆MgO粉末を得た。

【0047】

#### 実施例 1

合成例2で調製した粉末をヘンシェルミキサーに入れ、PAPを粉末に対して5質量%添加し、10分間攪拌処理した後、500℃で1時間焼成し、PAP処理した被覆MgO粉末を得た。この粉末のX線回折パターンを粉末X線回折法により測定したところ、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層の組成は、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ であった。さらに、下記に示す方法で耐水性試験を実施し、結果を表1に示した。

【0048】

#### 耐水性試験

まず、試料のI g - l o s s（A）を測定する。次いで、試料5gと水100mlとを入れた密閉容器を、所定温度の乾燥機中に所定時間静置した後、試料のI g - l o s s（B）を測定する。I g - l o s sの増加分（ $\Delta \text{I g - l o s s} = \text{B} - \text{A}$ ）を算出する。なお、温度及び静置時間は、95℃で120時間とした。

【0049】

#### 実施例 2～4

PAPの添加量を種々に変えたことを除いては、実施例1と同様にしてリン含有被覆MgO粉末を調製し、同様の耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

【0050】

#### 実施例 5～8、比較例 1

PAP添加後の焼成温度を種々に変えたことを除いては、上記実施例1と同様にしてリン含有被覆MgO粉末を調製し、同様の耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

【0051】

#### 実施例 9

合成例1で作製した粉末を使用したことを除いては、実施例1と同様にしてPAP処理した球状被覆MgO粉末を得、同様に耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

【0052】

#### 実施例 10～12

添加するリン化合物を、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート（城北化学工業株式会社製、JP508）、オレイルアシッドホスフェート（城北化学工業株式会社製、JP5180）及びリン酸に変えたことを除いては、実施例1と同様にして被覆MgO粉末を得、同様に耐水性試験を実施して結果を表1に示した。

【0053】

#### 比較例 2

合成例1で作製した被覆球状MgO粉末を、リン化合物処理をせずにそのまま使用し、実施例1と同様の耐水性試験を行い、結果を表1に示した。

【 0 0 5 4 】

比較例 3

合成例 2 で作製した被覆 Mg O 粉末を、リン化合物処理をせずにそのまま使用し、実施例 1 と同様の耐水性試験を行い、結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 5 】

比較例 4

結晶子径が  $58.3 \times 10^{-9} \text{ m}$  の単結晶の集合体である Mg O 粉末（タテホ化学工業株式会社製 KMAO-H）を、衝撃式粉砕機を用いて、粒径  $100 \times 10^{-6} \text{ m}$  以下に粉砕した。この Mg O 粉末をヘンシェルミキサーに入れ、PAP を 5 質量 % 添加し、10 分間攪拌処理した後、 $500^{\circ}\text{C}$  で 1 時間焼成し PAP 処理した Mg O 粉末を得た。上記実施例 1 と同様にこの粉末の耐水性を評価し、結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 6 】

比較例 5

結晶子径が  $58.3 \times 10^{-9} \text{ m}$  の単結晶集合体である Mg O 粉末（タテホ化学工業株式会社製、KMAO-H）を、衝撃式粉砕機を用いて、粒径  $100 \times 10^{-6} \text{ m}$  以下に粉砕した。この Mg O 粉末をヘンシェルミキサーに入れ、オレイルアシッドホスフェート（城北化学工業株式会社製、JP5180）を 1 質量 % 添加し、10 分間攪拌混合した後、 $120^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、オレイルアシッドホスフェート処理した Mg O 粉末を得た。上記実施例 1 と同様にこの粉末の耐水性を評価し、結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	リン含有MgO粉末						耐水性評価試験
	複酸化物	リン酸マグネシウム系化合物組成	リン含有量 (質量%)	製造方法			
				リン化合物	添加量 (質量%)	焼成温度 (℃)	
実施例 1	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.86	PAP	5	500	95℃×120hrs (質量%)
実施例 2	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.17	PAP	1	500	
実施例 3	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.51	PAP	3	500	
実施例 4	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.65	PAP	10	500	
実施例 5	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.86	PAP	5	400	
実施例 6	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.80	PAP	5	300	1.02
実施例 7	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.87	PAP	5	600	1.96
実施例 8	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.85	PAP	5	700	1.62
実施例 9	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.84	PAP	5	500	9.75
実施例 10	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.83	JP508	7.5	500	0.88
実施例 11	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.84	JP518O	13.5	500	0.82
実施例 12	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.16	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	500	0.78
比較例 1	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	0.83	PAP	5	120	1.42
比較例 2	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	19.63
比較例 3	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	16.31
比較例 4	—	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.85	PAP	5	500	24.95
比較例 5	—	—	0.07	JP518O	1	120	28.72
							14.00

【0058】

上記の結果から以下のことが明らかになった。

- 1) 本発明のリン酸マグネシウム系化合物で被覆された複酸化物MgO粉末（実施例1～

12) は、リン酸マグネシウム系化合物で被覆されていない複酸化物MgO粉末(比較例2, 3)と比べて、耐水性に優れており、95℃×120時間の過酷な環境における耐水性も大幅に向上する。

【0059】

2) PAP処理後の焼成温度が300℃を下回ると(比較例1)、耐水性に優れた被覆層が形成されず、MgO粉末の耐水性が低下する。

【0060】

3) 複酸化物層が形成されていないMgO粉末をリン化合物で処理した後、300℃以上で焼成して得られたもの(比較例4)は、表面にリン酸マグネシウム系化合物の被覆層が形成されているものの、その耐水性は著しく低い。また、同じく複酸化物層が形成されていないMgO粉末をリン化合物で処理した後、120℃と低い温度で焼成して得られたもの(比較例5)は、表面にリン酸マグネシウム系化合物は生成せず、耐水性も低い。これらの結果から、被覆MgO粉末の複酸化物層とリン酸マグネシウム系化合物被覆層の相乗効果により、本発明のリン含有被覆MgO粉末の良好な耐水性が得られることが確認された。

【0061】

4) 表1に示した本発明のリン含有被覆MgO粉末の耐水性評価試験におけるLoss増加量の良好な範囲は、10質量%以下であり、好ましくは、5質量%以下である。

【0062】

以上詳細に説明したように、本発明のリン含有被覆MgO粉末は、被覆MgO粉末をリン化合物により表面処理した後、300℃以上で焼成することにより、表面にリン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層が形成されるため、非常に優れた耐水性を有する。さらに、このリン含有被覆MgO粉末を樹脂に充填して得られる樹脂組成物およびその成型体よりなる放熱部材も、優れた耐水性を有し、近年の厳しい耐水性条件を克服することができるため、各種エンジニアリングプラスチック分野等において、その工業的価値は極めて高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非常に優れた耐水性を有するリン含有被覆MgO粉末およびその製造方法を提供すること。また、そのリン含有被覆MgO粉末を含む、耐水性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 表面に複酸化物よりなる被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末の、前記表面の少なくとも一部に、リン酸マグネシウム系化合物よりなる被覆層をさらに有し、かつ、前記被覆酸化マグネシウム粉末に対する前記リン酸マグネシウム系化合物の含有量が、リンに換算して全体の0.1～10質量%であることを特徴とするリン含有被覆酸化マグネシウム粉末、及び、表面に複酸化物の被覆層を有する被覆酸化マグネシウム粉末を、リン化合物で処理したのち、300℃以上で焼成することにより前記被覆酸化マグネシウム粉末の表面の少なくとも一部にリン酸マグネシウム系化合物を形成することを特徴とする、リン含有被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法、並びに、その粉末を含有する樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 1 0 8 7 6 4

19900830

新規登録

兵庫県赤穂市加里屋字加藤 9 7 4 番地

タテホ化学工業株式会社